

# BEST AVAILABLE COPY

27100 E/14 KANSAI PAINT KK 06.08.80-JP-108112 (24.02.82) C08k-03/08 C08l-33/02 C09d-03/82	A82 E11 G02 M13 (A26) C08k-03/08 C08l-33/02 C09d-03/82	KAPA 06.08.80 J57034-164	A(6-AE1, 12-B4C) E(5-C, 5-E3, 5-F1) G(2-A1A, 2-A5E) M(13-H5, 14-K) 240
<p>Zinc dust-contg. coating compsn. - comprising ester exchange resin prod. of alkyl silicate and di- or tri-valent alcohol, organic tin and/or boron cpd. and zinc dust</p> <p>Film-forming compsn. comprising mainly (A) ester exchange reaction prod. of (a) alkyl silicate of formula (I) and (b) below 5C divalent or trivalent alcohol; (B) at least one of organic tin cpd. and organic boron cpd., and (C), metal zinc dust.</p> $R_1O - \underset{\text{OR}_3}{\overset{\text{OR}_2}{\text{Si}}} - \left[ O - \underset{\text{OR}_3}{\overset{\text{OR}_4}{\text{Si}}} \right]_n - OR_6 \quad (I)$ <p>where R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> are 1-10C alkyl gps.; n is 0 or an integer.</p> <p><u>ADVANTAGE/USE</u></p> <p>The high concn. zinc dust paint has excellent storage stability and curing property, and is used for protection of metals such as iron and steel. The paint film formed using the compsn. has excellent corrosion resistance, water resistance, solvent resistance and adherence.</p>			<p><u>DETAILS</u></p> <p>Component (a) includes, e.g. ortho-methyl silicate, orthoethyl silicate. Component (b) includes pref. ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol. Component (A) is prepd. by heating components (a) and (b) at 92-130°C in the presence of a catalyst (e.g. nitric acid, sulphuric acid) in a molar ratio of component (b)/Si(OR)<sub>4</sub> of 1.0:1.0 to 2.0:1.0. Component (B) includes, e.g. tetraethyl tin, triethyl tin acetate, bis(triethyl tin) maleate. Component (C) has a grain diameter of 1-100 (pref. 3-15)μ.(8ppW136).</p> <p>J57034164</p>

BEST AVAILABLE COPY

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-34164

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月24日

C 09 D 3/82

6779-4 J

C 08 K 3/08

C A M

発明の数 1

C 08 L 83/02

7019-4 J

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 被膜形成用組成物

西ペイント株式会社技術本部内

① 特 願 昭55-108112

⑫ 発 明 者 伊東均

② 出 願 昭55(1980)8月6日

平塚市東八幡4丁目17番1号関

⑦ 発 明 者 岩城拓也

① 出 願 人 関西ペイント株式会社

平塚市東八幡4丁目17番1号関

尼崎市神崎365番地

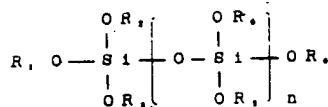
明 細 書

1. 発明の名称

被膜形成用組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ炭素原子数1~10個のアルキル基を表わし、nは0または整数である)

で示されるアルキルシリケートと炭素原子数が5個以下である2~3価アルコールとのエステル交換反応生成物。

(B) 有機錫化合物および有機ホウ素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物および

(C) 金属亜鉛粉末

を主成分とする被膜形成用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄●、銅などの金属類を保護するための被膜形成用組成物に係り、さらに詳しくは貯蔵安定性および硬化性がすぐれた高濃度亜鉛末塗料に関するものである。

従来、エチルシリケートの様なアルキルシリケートの加水分散液および金属亜鉛粉末を主成分とする高濃度亜鉛末塗料が鉄および銅などの金属類の表面を保護するために広く使用され、該塗料で形成された被膜の防食性、耐候性および耐熱性がすぐれていることは周知の通りである。しかし上記アルキルシリケートの加水分散液は、該液中で加水分解反応および縮合反応が停止することなく連続的に進行しており、最終的にはゲル化に至るので、これを用いた高濃度亜鉛末塗料は、貯蔵安定性に劣り、使用可能な期間が大巾に短かく限定され、通常の塗料のように殺用的な取り扱いができないという大きな欠点を有している。

また、この様なアルキルシリケートの加水分散液の貯蔵安定性を改良したものととして、上記アル

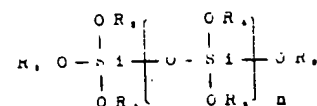
キルシリケートに脂肪族多価アルコールをエステル交換反応で付加させたポリオールシリケートが公知である (USP 3, 917, 648)。

該ポリオールシリケートは、アルキルシリケートの加水分解液に比べて貯蔵安定性は非常にすぐれているが、金属亜鉛末と混合してなる高濃度亜鉛末塗料の塗膜は非常に軟らかく、長期間乾燥させても殆ど硬化せず、実用上、使用できないという欠陥を有しているのである。また、この硬化性を改良するために、硬化促進剤として塩化亜鉛や酢酸亜鉛などの亜鉛塩を併用することも知られている。しかし、かかる硬化促進剤を併用すると、硬化性は向上するが、ポリオールシリケートの最大特徴である貯蔵安定性が通常のエチルシリケート加水分解液と同程度に低下するのである。従って、現状では貯蔵安定性および硬化性がすぐれ、かつ前記アルカリシリケート加水分解液を用いた高濃度亜鉛末塗料と同等以上の塗膜性能を示す高濃度亜鉛末塗料組成物は見い出されていないのである。そこで、本発明者等は前記ポリオールシリケート

および金属亜鉛粉末を主成分とする高濃度亜鉛末塗料における種々の欠陥を解消せしめるため主として硬化促進剤に関して研究を行なった結果有機錳化合物および有機ホウ素化合物を用いるポリオールシリケートのすぐれた貯蔵安定性を化させずに、硬化性を著しく向上させ、なおか従来のアルキルシリケートの加水分解液を用いた高濃度亜鉛末塗料と同等又はそれ以上の塗膜性を有せしめることが可能であることを見出し、本発明を完成したのである。

しかして、本発明は、

(A) 一般式



式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、 $\text{O}$ は0または整数で示されるアルキルシリケートと炭素原子数以下の2~3価アルコールとのエステル交換生成物。

(B) 有機錳化合物および有機ホウ素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物および

(C) 金属亜鉛粉末

を主成分とする被膜形成用組成物に関する。

本発明は、ポリオールシリケートをビヒクルの主成分とする高濃度亜鉛末塗料が有するすぐれた貯蔵安定性を阻害せずに、その塗膜の硬化性を著しく向上せしめることを主たる目的としている。本発明者等は、かかる目的を達成するに有用な硬化促進剤を見い出すために詳細な研究を行なったところ、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化マグネシウム、塩化鉄、酢酸鉛、ソジウムメトオキサイドおよびアルキルチタネートならびにそのキレート化合物などは硬化性を向上せしめるが、ポリオールシリケートと混合した系では貯蔵中に増粘あるいはゲル化するか、または貯蔵中に分解して硬化促進剤としての機能を消失するので、いずれも本発明の目的を達成できるものではなかった。

これに対し、有機錳化合物および有機ホウ素化合物が、ポリオールシリケートと混合してもすぐ

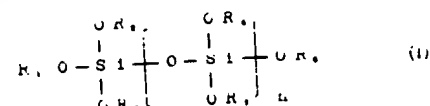
れた貯蔵安定性を何ら阻害させずに、硬化性を著しく向上せしめる作用効果を有していることを見出したのである。しかも、これらを用いて得られた塗膜の防食性、耐水性、耐溶剤性、耐候性などもすぐれているのである。

次に、本発明の被膜形成用組成物における成分について詳しく説明する。

(a) アルキルシリケートと2~3価アルコールとのエステル交換反応生成物(以下、「ポリオールシリケート」と略称する)。

該ポリオールシリケートは、本発明の被膜形成用組成物のビヒクル主成分であって、アルキルシリケートと2価および3価アルコールから選んだ少なくとも1種以上の多価アルコールとのエステル交換反応によって製造することができる。

該アルキルシリケートは、一般式、



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は同一又は一部もしくは全部

異なる炭素原子数が1~10個、好ましくは炭素原子数が1~5個のアルキル基を被らし、 $\alpha$ は0または整数、好ましくは1または1~100の整数、さらに好ましくは0または1~50の整数である)

で示される化合物である。具体的には、たとえばオルト・メチルシリケート、オルトエチルシリケート、オルト・イソプロピルシリケート、オルト・イソブチルシリケート、などであり、更にこれらオルトアルキルシリケート類を一部分縮合させたポリアルキルシリケート類などが挙げられ、このうち、特にオルトエチルシリケート、オルト・イソプロピルシリケート、オルトメチルシリケートおよびオルトエチルシリケートの縮合物として市販されているエチルシリケート40(日本コロート㈱および多摩化学工業㈱の商品名であって、前記一般式(II)の $R_1 \sim R_4$ がエチル基で $\alpha$ が1~50で示される)が好ましい。これらは、1種又は2種以上を併用することができる。

アルキルシリケートとエステル交換反応せしめ

エステル交換反応生成物を用いて作成した高濃度亜鉛末塗料の塗膜は乾燥時間が非常に長く、(外観上は乾燥しても)塗膜の硬化が進行せず、防食性も非常に悪く、実用塗膜としての性能を示さない。また、1価のアルコールでは単にアルキルシリケートのアルキル基を置換しただけで、本質的には通常のアルキルシリケートと同じであって、塗料用ビヒクルとして使用できない。さらに、4価以上のアルコールを使用した場合は、アルキルシリケートとのエステル交換反応中にゲル化を起しやすく、また、ゲル化を防止できたとしても、粘度が高くて取扱いが困難となり、しかも造膜性、塗膜の加工性、付着性などが十分でなく実用的でないのである。

上記、アルキルシリケートと多価アルコールとのエステル交換反応は、これらの両成分を、触媒の存在下において、約92~130℃の温度範囲内に加熱することによって行なわれる。この反応において、多価アルコールとアルキルシリケートの割合は、アルキルシリケート中のSi量をSi

る2~3価アルコールは、炭素原子数が5個以下で、かつ1分子中に2~3個の水酸基を有するアルコール(以下、これらを「多価アルコール」と総称する)を使用する。具体的には2価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-, 1,3-ならびに2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコールおよびネオペンチルグリコールなどが挙げられる。また、3価アルコールとしてはグリセリン、ブタントリオール、ペンタントリオールおよびトリメチロールエタンなどが挙げられる。このうち、特に2価アルコールが好ましく、そのうちでもエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールが望ましい。これらの多価アルコールは、1種又は2種以上を併用することができる。

炭素原子数が6個以上の2~3価アルコール(例えばトリエチレングリコール、トリメチロールプロパンなど)と前記アルキルシリケートとの

(OR)<sub>4</sub>に換算し、モル比で多価アルコール/Si(OR)<sub>4</sub>=1.0/1.0~2.0/1.0(好ましくは1.2/1.0~1.8/1.0)の範囲で行なう。多価アルコールのモル比が1.0より少ないと後述する硬化促進剤を併用しても塗膜の乾燥性及び硬化性が極端に悪く、実用的な塗膜が得られない。一方多価アルコールのモル比が2.0より多くなると、エステル交換反応が進みすぎて、反応中に遊離度が急激に上昇してゲル化を起し易く、たとえば、反応速度をコントロールしてゲル化が起こらなかつたとしても未反応の多価アルコールが反応生成物中に残存し、そのために、形成した塗膜の吸湿性が強くなり、しかも反応生成物の時置安定性が悪くなるおそれがあり、そして逆に乾燥性が速すぎて形成する塗膜の硬化が不均一に起るため、塗膜全体として脆くなり、しかも基材との付着性が低下し、同時に塗膜が割れ易くなる。

上記エステル交換反応における触媒としては塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の水溶性酸が用いられ、該触媒の反応混合物中での濃度は5×10<sup>-4</sup>

～ $5 \times 10^{-2}$ 重量%の範囲が好ましい。

アルキルシリケートと多価アルコールとのエステル交換反応において、アルキルシリケートのアルキル基が解離し、該アルキル基を有するアルコールが生成する。この生成したアルコールはそのまま反応系中に残しておいても良いが、エステル交換反応も円滑に行なう為に、該反応系から取り除く方が望ましい。取り除くアルコールの量（モル数）は、該反応系中のアルキルシリケートを $B(OR)_4$ にモル換算し、そのモル数の3.0倍以下、特に1～2倍のモル数が好ましい。該反応系からこれ以上アルコールを取り除くと、反応混合物が急激に増粘し、ゲル化を起し使用不可能になったり、あるいは部分的に、反応生成物中にゲル化物が生じ、ビシクルの塗膜形成能が不均一になる。

#### (B) 有機錫化合物および有機ホウ素化合物

これらの化合物は、本発明の被膜形成用組成物において塗膜の硬化を促進させる作用を有しており、具体的には次の化合物が挙げられる。

(トリエチル錫)マレエートなどが挙げられる。

また、有機ホウ素化合物としては、一般式

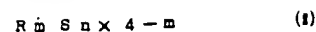


（式中、Rは炭素原子数が1～10個のアルキル基である）

で示される化合物が適用でき、例えば、トリメチルボレイト、トリエチルボレイト、トリロープロピルボレイト、トリ100プロピルボレイト、トリビルボレイト、トリアミルボレイト、トリヘキシルボレイト、トリデシルボレイトなどが挙げられる。

本発明では、硬化促進剤として、上記一般式(II)および(II)で示される有機錫化合物および有機ホウ素化合物から選ばれた1種又は2種以上を用いるが、これらのうち、特にトリローオクチル錫アセテート、ビス(トリメチル錫)サルフェート、トリロープロピル錫アセテート、ジローオクチル錫ジラウレート、トリメチルボレイト、トリエチルボレイトなどが好ましい。

有機錫化合物としては、一般式



（式中、Rは炭素原子数が1～10個のアルキル基、XはCOOHおよびCOO以外の炭素原子数が1～17個の一塩基酸残基又は二塩基酸残基、mは1～4の整数である）および一般式、



（式中、Rは炭素原子数が1～10個のアルキル基、YはBO<sub>2</sub>又はCOO以外の炭素原子数が1～17個の二塩基酸残基である）で示される化合物が適用できる。

上記一般式(I)および(II)で示される有機錫化合物としては、例えば、テトラエチル錫、テトラプロピル錫、トリエチル錫アセテート、トリロープロピル錫アセテート、トリローオクチル錫アセテート、トリローオクチル錫ラウレート、ジローオクチル錫ジアセテート、ジローオクチル錫ジラウレート、モノエチル錫トリラウレート、トリエチル錫マレエート、ビス(トリメチル錫)サルフェート、ビス(トリエチル錫)サルフェート、ビ

#### (C) 金属亜鉛粉末

通常の高濃度亜鉛末塗料に用いられている亜鉛粉末であって、亜鉛が溶出して、犠牲陽極作用を示すものならすべて使用できる。また、使用する亜鉛末の粒径は、通常平均約1～100μmの範囲内にあり、最適粒径としては、3～15μmのものがよい。

次に、本発明の被膜形成用組成物の調製方法について説明する。

本発明の被膜形成用組成物は、ポリオールシリケート、金属亜鉛粉末、ならびに有機錫化合物および/または有機ホウ素化合物を主成分とする。

有機錫化合物および有機ホウ素化合物の配分は、該有機錫化合物または該有機ホウ素化合物いずれかを使用する場合はそれらに含まれるまたはBに換算した量が、また、該有機化合物用する場合は換算したS<sub>0</sub>とBとの合計量が、ポリオールシリケートの固形分を基準にして、～5重量%の範囲であり、特に0.5～3重量

好ましい。該化合物の量が、上記した基準にもとづいて、0.1重量部より少ないと塗膜の硬化性、付着性、耐水性、耐食性などが著しく低下し、一方、5重量部より多いと貯蔵安定性が著しく低くなるので、いずれも本発明の目的が達せられない。

また、金属亜鉛粉末は、上記ポリオールシリケートと有機錫化合物および／または有機ホウ素化合物との合計量1重量部あたり、1〜50重量部の範囲で使用し、特に5〜20重量部が好ましい。金属亜鉛粉末が、上記の基準にもとづいて、1重量部よりも少ないと塗膜の防食性が低下し、一方、50重量部よりも多いと塗膜表面に白錆が発生し、塗膜外観および上塗り性が低下するのでいずれも好ましくない。

本発明の被膜形成用組成物において、その成膜の作業性、塗装作業性などを容易にするために、エステル系、ケトン系、アルコール系、石油系などの有機溶剤を必要に応じて使用できる。

また、塗膜に色調を与えるために二酸化チタン、クロム酸鉛、カーボンブラック、および種々の顔

料がないので十分に使用することができる。したがって、上記のごとく1液1粉形とする場合において、この両成分を混合してから塗装に供するまでの期間は、該混合物を密閉貯蔵した場合、約12ヶ月以内である。

また、前記塗料用着色顔料および不活性体顔料の配合は、1液1粉形の場合、いずれに配合してもよいが、金属亜鉛粉末（粉状）にのりかじの配合しておくことが好ましい。

本発明の被膜形成用組成物は、金属亜鉛粉末を余いた他の成分からなる液状成分の不揮発分は約10〜50重量部、特に20〜40重量部が好ましい。

また、本発明における上記した各成分を混合し（なる被膜形成用組成物は、蒸気処理、又はサンドブラストなどで処理した鉄、鋼等の金属に、スプレー、刷毛、浸漬、ローラーなどで塗布することにより、また、その乾燥温度は約15〜150℃が好ましく、塗膜は約1.5〜2日間乾燥せしめる）すみやかに硬化し実用的な性能を有する塗膜が

形成などの通常の塗料用着色顔料、また、流動性を改良するために、白土、マイカ、タルク、硫酸塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、および雲母など内蔵塗料に使用する不活性体顔料を必要に応じて使用することができる。

本発明の被膜形成用組成物は、原則として、ポリオールシリケートと有機錫化合物および／または有機ホウ素化合物との混合物（液状成分）と金属亜鉛粉末（粉状成分）とを接触しないように分離しておき（1液1粉形）、使用に際してこれらの両成分を混合することが好ましい。このように1液1粉形にすると、ポリオールシリケート自体およびこれと有機錫化合物および／または有機ホウ素化合物との混合物の貯蔵安定性は極めてすぐれているので、半永久的に貯蔵しておくことができるのである。また、該液状成分と該粉状成分との混合物（1液形）は、貯蔵中に徐々に反応が進行し、最終的にゲル化に至るが、該混合物を密閉容器中で貯蔵し外部と遮断しておくと、貯蔵期間が約12ヶ月以内（20℃）であればゲル化する

形成されるのである。

本発明の被膜形成用組成物におけるポリオールシリケート自体および該ポリオールシリケートと前記有機錫化合物および／または有機ホウ素化合物との混合物は貯蔵安定性にすぐれており、長期間にわたって貯蔵しておいても凝結およびゲル化することは殆どない。また、該混合物に金属亜鉛粉末を混合せしめてなる本発明の高濃度亜鉛塗料による塗膜は硬化性にすぐれ、しかも付着性、耐水性、耐食性、耐溶剤性なども十分に実用性のある性能を有しているのである。

次に、本発明をさらに具体化するために実施例および比較例を示す。

#### ●ポリオールシリケートの製造例

アルキルシリケート、各種アルコールおよび酸を投一1の割合で混合し、所定の温度に加熱してエステル交換反応を行なわしめた。この反応生成物を混合溶剤（セロソルフアセート／メチルイソブチルケトン＝1／1重量比）で希釈して、固形分50重量部溶液とした。

なお、表-1において

(※1) 触媒の濃度は、アルキルシリケートと多価アルコールとの合計量に対する重量比である。

(※2) エステル交換反応によって生じたアルコールの除去量であって、アルキルシリケートを61(OR)でモル換算し、そのモル数の倍率で示した。

(※3) 上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_4$ がすべてエチル基であって、 $n$ が0で示されるアルキルシリケートである。

(※4) 上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_4$ がすべてイソプロピル基であって、 $n$ が0で示されるアルキルシリケートである。

(※5) 上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_4$ がすべてメチル基であって、 $n$ が0で示されるアルキルシリケートである。

(※6) 上記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_4$ がすべてエチル基であって、 $n$ が1~50で示されるアルキルシリケートであって、日本コルコート糊製品名である。

ソルブアセテートで調整した溶液である。

### 1 性能試験結果

実施例および比較例で得た液状成分を20℃で3ヶ月貯蔵後、これに金属亜鉛粉末(粉状成分)を均一に混合分散せしめた組成物をサンドブラスト処理した鋼板に乾燥膜厚が75μの厚さになるようにスプレー塗装し、室温で乾燥後の塗膜について各種の性能試験を行なった。試験結果を表-3に示した。

表-3における試験方法は次のとおりである。

(※1) 硬化性：上記のごとく塗装した塗板を20℃で24時間および240時間乾燥せしめたのちの塗膜の硬化性を鉛筆硬度試験法により調べた。表中における上段は24時間で、下段は240時間で各々乾燥せしめた塗膜の硬化性(硬度)を示す。

(※2) 付着性：(※1)と同様に乾燥せしめた塗膜に、ナイフで素地に透する2×2mmのゴパン目を10個作り、これに粘着セロハンテープを貼着し急激にはがした後の残存塗膜数を調べ

### 1 実施例1~12, 比較例1~9

製造例1~10で得たポリオールシリケート液およびオルトエチルシリケートの80%加水分解液(いずれも固形分含有量30重量%)およびこれらに硬化促進剤を混合したものを液成分とし、金属亜鉛粉末(粉状成分)と混合せし、1液1粉形塗料とした。これらの各成分の成分および配合量は表-2に示した。

なお、表-2において、

(※1) 硬化促進剤の配合量は、ポリオールシリケートおよびオルトシリケート(比較例)の形分を基準にした重量比であり、有機ホウ素化合物および有機錳化合物はそれぞれBおよびCに換算した配合量(重量比)である。

(※2) 金属亜鉛粉末の配合量は、ポリオールシリケートまたはオルトエチルシリケートと硬化促進剤との合計量1重量部(固形分)あたり、配合量を示す。

(※3) 80%加水分解したオルトエチルシリケート液を固形分が30重量%になるように

た。表中において、上段は24時間で、下段は240時間で乾燥せしめた塗膜の付着性を示す。

(※3) 耐水性、耐海水性、耐溶剤性：上記のごとく塗装した塗板(塗膜厚75μ)を20℃で24時間乾燥せしめたのち、水(耐水性)、海水(耐海水性)およびトルエン(耐溶剤性)にそれぞれ浸漬し、1ヶ月経過後、塗板を引き上げ面状を観察した。表中において、◎は塗膜異常が全く認められない、△は塗膜にフクレやサビの発生が多く認められる、×は塗膜にサビが著しく発生していることを表わしている。

(※4) 耐ソルトスプレー性：上記のごとく塗装した塗板(塗膜厚75μ)を20℃で24時間乾燥せしめたのち、内部雰囲気温度が40℃のソルトスプレー試験機内に約2000時間放置したのちの塗膜を調べた。表中において、◎は異常が全く認められない、×はサビが著しく発生していることを表わしている。

(※5) 貯蔵安定性：上記のごとく20℃で3ヶ月貯蔵した液状成分単独、および該液状成分と金属亜鉛粉末とを混合してなる組成物を、

れ12の容器に800cc入れ密閉したのち、50℃で6ヶ月間貯蔵し、その間における状態を調べた。表中において、上段は液状成分自体、下段は該液状成分と金属亜鉛粉末との混合物の試験結果であり、◎は6ヶ月間経過しても全く異常が認められなかったことを示す。

表 - 1

製造例	アルキルシリケート	多価アルコール	多価アルコール / Si(OR) <sub>4</sub> (モル比)	触媒 (濃度) (※1)	反応温度	除去したアルコールの量 (※2)
1	オルトエチルシリケート (※3)	エチレングリコール	1.2 / 1.0	塩酸 ( $5 \times 10^{-3}$ )	95~120℃	1.5
2	"	"	1.5 / 1.0	" "	"	2.0
3	"	"	1.8 / 1.0	" "	"	1.75
4	オルト <i>n</i> -プロピルシリケート (※4)	"	1.5 / 1.0	" "	"	2.0
5	オルトメチルシリケート (※5)	プロピレングリコール	1.2 / 1.0	塩酸 ( $10 \times 10^{-3}$ )	"	1.5
6	"	"	1.5 / 1.0	" "	"	2.0
7	"	"	1.8 / 1.0	" "	"	1.75
8	オルトエチルシリケート (※3)	ジエチレングリコール	1.25 / 1.0	" "	"	1.5
9	"	エチレングリコール	0.8 / 1.0	塩酸 ( $5 \times 10^{-3}$ )	"	1.5
10	"	エチレングリコール	2.2 / 1.0	" "	"	1.75



表 - 2

		液 状 成 分		粉 状 成 分
		ポリオールシリケート溶液又はアルキルシリケート溶液 (重量部)	硬化促進剤(重量部)(※1)	金属亜鉛粉末の 配合量(※2)
実 施 例	1	製造例1 (100)	トリメチルボレイト (3.0)	8.0
	2	" 2 (100)	" (1.5)	"
	3	" 3 (100)	" (0.5)	"
	4	" 4 (100)	トリエチルボレイト (3.0)	"
	5	" 4 (100)	" (2.0)	"
	6	" 4 (100)	" (1.0)	"
	7	" 5 (100)	トリ-n-オクチル錫アセテート (2.5)	"
	8	" 6 (100)	" (1.5)	"
	9	" 7 (100)	" (0.5)	"
	10	" 8 (100)	トリメチルボレイト (2.5)	"
	11	" 8 (100)	ビス(トリメチル錫)サルフェート (1.0)	"
	12	" 8 (100)	トリ-n-プロピル錫アセテート (2.0)	"
比 較 例	1	" 1 (100)	—	"
	2	" 1 (100)	トリメチルボレイト (0.08)	"
	3	" 1 (100)	" (5.2)	"
	4	" 1 (100)	塩化亜鉛 (3.0)	"
	5	" 1 (100)	塩化マグネシウム (3.0)	"
	6	" 9 (100)	トリメチルボレイト (1.5)	"
	7	" 10 (100)	" (1.5)	"
	8	オルトエチルシリケート (100)	—	"
	9	"	トリ-n-ブチル錫アセテート (2.0)	"

表 - 3

		実 施 例												比 較 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	
硬 化 性 (※1)		H	2 H	2 H	H	H	2 H	2 H	H	H	H	P	P	6 B 以下	6 B 以下	6 B 以下	H	2 H	2 B	6 B 以下	2 H	H B
		3 H	5 H	5 H	3 H	3 H	5 H	5 H	3 H	3 H	3 H	2 H	2 H	6 B 以下	6 B 以下	3 H	5 H	H B	6 B 以下	5 H	P	
付 着 性 (※2)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	( )	( )	100	80	40	( )	70	25	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	( )	( )	100	50	20	( )	50	10	
耐 水 性 (※3)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	△	◎	◎	
耐 海 水 性 (※3)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎	△	
耐 溶 剤 性 (※3)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎	◎	
耐ソルトスプレー性 (※4)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎	◎	
貯 蔵 安 定 性 (※5)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	10月C 7月E	11月C 7月E	5月C 7月E	◎	2月C 7月E	1月C 7月E
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	10月C 7月E	11月C 7月E	4月C 7月E	◎	12月C 7月E	1月C 7月E

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**